

sich bildet als das andere Product. Wenn die Temperatur höher gestiegen ist, übt die Schwefelsäure einen richtenden Einfluss aus, ohne selbst in die Verbindung einzutreten.

Neben den Dinitrochlornapthalinen bildet sich stets ein Trinitroderivat.

Man gewinnt es am leichtesten, wenn man die heissen alkoholischen Auszüge des 1.8-Dinitrochlornaphtalins krystallisiren lässt. Dann muss man vielmals umkrystallisiren, um einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Durch ganz geringe Beimengungen wird er ausserordentlich herabgedrückt. Ein Product, das nach der fünften Krystallisation aus Eisessig bei 75° schmolz, verflüssigte sich nach der zwölften unscharf bei 145°. Auch die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Reinheit ziemlich stark ab. Für die erste der nachstehenden Analysen wurde das Trinitrochlornaphtalin sechs Mal, für die zweite zehn Mal umkrystallisirt.

0.2048 g Sbst.: 23.8 ccm N (7°, 747,5 mm). — 0.2065 g Sbst.: 26 ccm N (13.5°, 741.5 mm).

$C_{10}H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 14.16. Gef. N 13.87, 14.48.

Hinsichtlich der Structur ist nicht zu zweifeln, dass das Trinitroderivat das 1.6.8-Trinitro-2-Chlornaphtalin ist. Ein exacter Beweis steht noch aus.

Das Chloratom ist auch hier sehr reactionsfähig, indem es sich gegen Ammoniak und Amine leicht austauscht. Untersuchungen hierüber sind noch im Gang.

Herr Dr. Gäss, welcher mich mit seinen Erfahrungen über das vorstehende Arbeitsgebiet, sowie mit Material aus seiner eigenen Präparatensammlung jeder Zeit unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B., Laboratorium der Oberrealschule.

280. Richard Willstätter und Charles Hollander: Synthese der Ecgoninsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

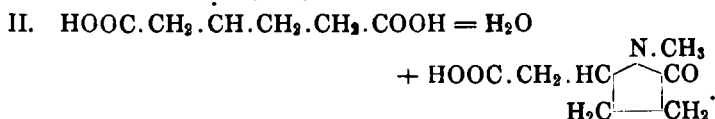
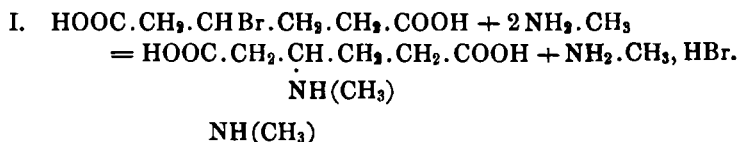
Die Ecgoninsäure, welche C. Liebermann¹⁾ bei der Oxydation von Ecgonin, sowie von Tropin als Nebenproduct der Tropinsäure auffand, bedeutete bis in die letzte Zeit wohl den einzigen, noch gänzlich dunklen Punkt in der Tropingruppe. Vor Kurzem erkannten

¹⁾ Diese Berichte 23, 2518 [1890] und 24, 606 [1891].

R. Willstätter und A. Bode¹⁾ diese Verbindung als *N*-Methylpyrrolidon- α -essigsäure, und diese Auffassung hat nun durch die Synthese der racemischen Ecgoninsäure Bestätigung gefunden. Damit ist auch zum ersten Male ein directer Beweis erbracht für die Existenz des Pyrrolidinringes im Tropin und Ecgonin.

Die $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Hydromuconsäure verbindet sich mit Bromwasserstoff beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Rohr zu β -Bromadipinsäure, welche in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen vom Schmp. 147° bildet.

Diese Bromadipinsäure reagirt leicht mit Methylamin, und liefert beim Erwärmen mit einer trocknen Lösung von Methylamin in Benzol im Einschlussrohr glatt und in beinahe quantitativer Ausbeute Ecgoninsäure, deren Bildung durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:



Die synthetische Ecgoninsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aceton und aus Essigester farblose Krystallnadeln vom Schmp. 93–94° und zeigt bei directem Vergleich und bei der Untersuchung der Salze vollkommene Uebereinstimmung mit der aus Tropin erhaltenen *r*-Ecgoninsäure.

Das Silbersalz stellt in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadelchen dar, die sich bei 240° zersetzen. Weit charakteristischer ist das noch nicht beschriebene Kupfersalz der Säure, welches sich in Wasser sehr leicht löst und aus der Lösung auf Zusatz von Aceton in schönen smaragdgrünen Prismen krystallisirt.

Ausführlicher soll demnächst über diese Untersuchung an anderer Stelle berichtet werden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 519 [1901].